



TITLE:

# 不飽和炭化水素の結合エネルギー とその反応の活性化エネルギー

AUTHOR(S):

長谷川, 繁夫

---

CITATION:

長谷川, 繁夫. 不飽和炭化水素の結合エネルギーとその反応の活性化エネルギー. 物理化学の進歩 1940, 14(4): 177-199

ISSUE DATE:

1940-08-31

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46238>

RIGHT:

## 不飽和炭化水素の結合エネルギーとその 反応の活性化エネルギー

長谷川 繁夫

〔I〕 緒言	〔V〕 結合度
〔II〕 分子軌道法	〔VI〕 共轭分子を含む反応 の活性化エネルギー
〔III〕 原子軌道法	
〔IV〕 兩方法に對する批判	〔VII〕 結語

### 〔I〕 緒言

有機化合物の構造は、古くから所謂立體化學 (stereochemistry) として、有機化學者により主として化學反應の立場のみから、その分子を構成する原子の立體的配置が考へられて來た。此の方法は非常に發達して、かゝる方法によつて得た最初の結論が、今日尚その意義を有するものであるが、かゝる方法は非常に間接的なものであるから、何等かの方法で直接に構造を決定する事が望まれて居た。然るに最近量子力學、原子物理學の著しい發達によつて、分子構造の直接且定量的決定法(双極子能率、X線及び電子干涉、各種スペクトル等)が多數考案され、之と同時に分子のエネルギー、結合力等の量子力學的取扱が行はれる様になつて、此處に有機化合物構造論の新しい分野が展開されるに到つた。

然し乍ら、複雑なる有機化合物に對して、嚴格なる量子力學的取扱をなす事は到底不可能であるので、自ら近似的方法を用ひざるを得ない。之には、原子より出發する原子軌道法 (atomic orbital method) と、分子の個々の電子より出發する分子軌道法 (molecular orbital method) とがある。前者は Pauling 一派により支持され發展し、後者は Hund, Mulliken, Hückel 等により有機化合物に用ひられたのであるが、以下には Lennard-Jones & Coulson<sup>1)</sup>, Evans<sup>2)</sup>, Lloyd & Penney<sup>3)</sup> 等の論文を中心にして簡単に紹介しようと思ふ。

### 〔II〕 分子軌道法 (Molecular Orbital Method)

此の方法は最初 Bloch により金屬中の傳導電子の取扱に用ひられたのであるが、Lennard-Jones により始めて二原子分子に對して適用され、その後 Mulliken, Hund 等により發展し、Hückel によつて多くの有機化合物に對して適用主張されて居るのである。

中心に原子核が存在し、その周圍を電子が迴轉して居ると云ふのが原子の模型であるが、分子例へば二原子分子では、電子は最早1つの原子核のみに局限して居るのではなくて、2つの原子核を共有し、ある瞬間では第一の原子核に屬して居るが、次の瞬間には第二の原子核に屬する。即ち二原子分子では電子は二核的 (bi-nuclear) 性質を有するが、遊離原子中の電子は1つの核に限定されて居る。後者を atomic orbital, 前者を diatomic orbital と呼ぶ。分子中の電子でも、それが1つの原子核のみに限定されて居るか、居ないかと云ふ事については判然たる區別は存在しない。之は程度問題であつて、一般的に原子中の内部の電子は一核的であるが、外部の電子は、原子が分子を作る際に、局限される性質を失つて多核的な性質となる。

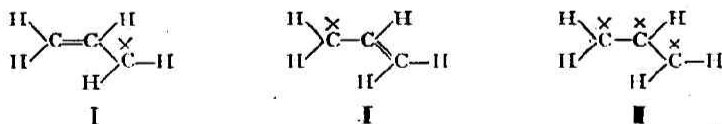
又多核的電子が分子中の各原子の間に如何に分配されて居るかと云ふ事も分子により異る。即ち1つの電子が第一の原子にはどの程度に集中して居て、他の原子ともどの様に關聯して居

るかと思はれる。と云ふ事も程度問題である。厳密に言へば、分子中のすべての電子はすべての核の間に属して居て、適当な一般的な項であらばされるべきものであつて、実際には一層廣範圍に亙るものもあるが、あるものは2つの隣接せる原子の間だけに集中して居ると考へて充分に正確であると思はれる。

分子中の正規の単結合は、二原子軌道に局限された反対のスピンを有する一対の電子より成る。之に對して正規の二重結合は、一種の二原子軌道にある一対の電子と、他種の二原子軌道にある今一対の電子とを含む。三重結合に於ては更に第三種の電子對を有す。理論によると、正規の単結合に對して軸對稱の性質が與へられ、從つて2つの原子の結合のまわりの自由廻轉は何等の制限を受けない事になり、實驗事實と一致する。二重結合に於ける第二の結合は一般には此の對稱を行せず、2つの中心を結ぶ線を横切る對稱面を有するが、此の結果二重結合を生成する2つの原子間の自由廻轉を制限する事になる。

以上の如き電子の行動を基礎にして共軛二重結合を考へて見よう。共軛なる炭化水素では、一般に結合は單結合と二重結合とが交互に現はれて居るものと考へられて來たが、かゝる構造は不適當であつて、次の如くしなければならぬ。各C原子はL殻に4箇の電子を有するが、その中2箇はC-C結合、1箇をC-H結合をなすに用ひる。すると各C原子には1箇の電子が残される。従來の構造式に於ては之等の電子が電子對をなして正規の二重結合を作るとしたのであるが、此の様にすると電子はそこに局限されてしまふ。實際は此の電子は分子全體として考へるべきである。從つて之等の電子は單結合に於ける様な意味で結合に局限されて居らず、又従來の如き構造に相當する様な唯一つの方法であらばされる事も出来ない。此の電子の屬する軌道函數は純粹のp軌道函數で原子核の作る平面に直角に突出する。此の様な電子を $\pi$ 電子<sup>4)</sup>又は可動電子 (mobile electron)<sup>5)</sup>と呼ぶが、之は金屬中の傳導電子に類似して居るからである。之に對して分子中の相隣れるC原子間에만集中されて居る電子を $\sigma$ 電子と云ふ。而して分子軌道法で取扱ふ場合かゝる可動電子は各原子核及び他のすべての電子による場の中を運動し、互に共軛なるC原子を含んだ多核軌道に Pauli の原理に從つて分配されて居ると假定する。

此の事をアリル基に就いて考へて見る。×印を可動電子とすれば、従來の構造式ではI及び



IIIが考へられるが、此の外にIIの如き構造の方が一層妥當である。IIIの如き書き方では、可動電子は1つのC原子にのみ局限した様であるが、實際には3つのC原子に屬して居るのである。之等の電子の軌道を考へて見ると、絃に沿つて等距離にある3箇の等しい粒子の振動に似てゐる。de Broglie の法則により運動エネルギーは波長の2乗に逆比例する。2つのC原子に限られた軌道は、それ等の間の距離と略々等しい波長を行すると考へられるから、此の様な電子に關聯せる運動エネルギーは、3箇のC核に屬する軌道に關聯せるエネルギーよりも高い。從つて三核的な電子は正規の二重結合よりもエネルギーの量が少い事になり、アリル基に於けるすべての電子に就いて加へると、IIIなる構造のエネルギーはI又はIIの何れよりも低い。此のエネルギーの差が共鳴エネルギー (resonance energy) と呼ばれるものであつて、ア

リル基では約15 kcal である。一般に共鳴エネルギーとは系の実際のエネルギーと、(すべての結合が)従来の如き書き方で示される様に電子が局限されて居ると考へて得るエネルギーとの差を言ふのである([1]参照)。

次に不飽和の有機化合物分子のエネルギーの計算を略述しよう。此のエネルギーは分子中の種々の結合の長さに関係する。此の距離を  $x_1, x_2, \dots$  とする。分子の実際の構造は全エネルギーが最小となる如きものであるが、これを  $F$  とすれば、 $F$  は  $x_1, x_2, \dots, x_n$  の関数であると考へられ、従つて若し  $F$  を  $x_1, x_2, \dots$  のすべての値に對して決定し、 $F$  が極小となる様に之等を選べば、分子の平衡状態を計算する事が出来る。即ち次の方程式が成立する。

$$\frac{\partial F}{\partial x_1} = \frac{\partial F}{\partial x_2} = \dots = \frac{\partial F}{\partial x_n} = 0 \quad (1)$$

前述の如く分子の中には、 $\sigma$  電子と  $\pi$  電子との二種類が存在するが、之等の電子はすべて  $F$  に對して寄與する。今すべての結合が純粹に單結合である場合を0として  $F$  を測るものとする、 $F$  は次の如く2項に分けて考へる事が出来る。

$$F = E + V \quad (2)$$

$E$  は可動電子の結合エネルギー、 $V$  は單結合の結合の長さを分子の実際の結合の長さに逆變化させるに要するエネルギーで、 $\sigma$  結合の壓縮エネルギーとも言ふべきものである。

$E$  と  $V$  との計算は全く別々に行ふことが出来る。先づ  $V$  について考へて見る。

長さが  $x_i$  なる結合を考へる。此の結合を正規の單結合の長さ  $s (=1.54 \text{ \AA})$  より壓縮するに要するエネルギーは  $k_s(x_i - s)^2$  である。此處に  $k_s$  は單結合の force constant であつて、略々  $2.48 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$  なる値を有する。之は  $x_i$  なる結合より生ずる  $V$  への寄與である。若し結合が非常に壓縮された場合には、上式の代りに Morse curve を用ひなければならない。而して  $V$  の値はすべての結合について  $k_s(x_i - s)^2$  を加へて得られる。

各可動電子は核の引力による場及び  $\sigma$  結合及び自身以外のすべての可動電子による斥力の場の中を動く。之等のすべての場を合成せるものが  $v(r)$  なる場で、之は self-consistent field method で嚴密に計算すべきものであるが、餘りに複雑に過ぎるので、 $v(r)$  は單に局部的な場の和であると思へるに止めよう。即ち

$$v(r) = v_1(r_1) + v_2(r_2) + \dots + v_n(r_n) \quad (3)$$

此處に  $r_i$  は核1からの電子の距離であり、簡單のためにすべての局部的場は等しいと考へてゐる。此の假定は正確には正しくないが<sup>79)</sup>、炭化水素だけを取扱ひ、他の原子が存在しないとすれば充分に正しい。

之等の可動電子の中のある1箇のものが有する波動函数は、その電子が任意の  $C$  核の1つの上に見出され得ると云ふ事をあらはす筈である。故に此の函数を

$$\psi_j = a_{j1}\phi_1 + a_{j2}\phi_2 + \dots + a_{jn}\phi_n \quad (4)$$

とする。 $\phi_k$  は可動電子が假りに核  $k$  に限られた場合の波動函数であり、 $a_{jk}$  は(4)なる波動函数が方程式の眞の解に出来るだけ近くなる様を選んだ常數である。變分法によりエネルギー最小の條件より

$$\sum a_{jk} (H_{mk} - \delta_{mk} W_j) = 0 \quad m, k = 1, \dots, n$$

此處に

$$H_{mk} = \int \psi_m^* H \psi_k d\tau, \quad \delta_{mk} = \int \psi_m^* \phi_k d\tau$$

$H_j$  は  $\psi_j$  に對應するエネルギーである。今  $\phi_n$  が互に orthogonal (即ち  $\int \phi_m \phi_n d\tau = 0$  if  $m \neq n$ ) であり、最も接近せる原子間以外の共鳴積分は 0 であると假定すると、 $a_{jk}$  なる係数及び電子のエネルギー  $E$  を求める事は、次の行列方程式を解く事になる:

$$D \{ H_{mk} - \delta_{mk} E \} = 0 \quad (5)$$

此處に  $m \neq k$  ならば  $\delta_{mk} = 0$ 、而して  $H_{mk} = \beta_{mk} \equiv (m \text{ 及び } k \text{ なる原子間の共鳴積分})$  となり、 $m = k$  のときは  $\delta_{mk} = 1$  であつて、 $H_{mk} = E_n \equiv (\text{可動電子が 1 つの核に限定された時の可動電子のエネルギー})$  となる。この方程式を解いて  $n$  箇の根を得る。之が可動電子の取り得るエネルギー準位であつて、各準位は Pauli の原理に従つて、縮退しない場合は 2 箇の電子 (スピンは反對) のみ許し、二重に縮退せる場合は 4 箇の電子を許す。而してこれらのエネルギーの總和を以て全エネルギー  $E$  を得る事が出来る。

上式中に現はれた  $\beta$  は 1 箇の電子が 2 箇の隣接軌道函数間を共鳴するエネルギーであつて、エチレンに於ける 2 箇の可動電子のエネルギーは丁度  $2\beta$  である。而して此のエネルギーはエタン及びエチレンの force constant の知識から得られるから、結局  $\beta$  は結合の距離の函数として得られ、従つて  $E$  も結合の長さの函数として表はされる。

要するに (2) に於ける  $V, E$  を夫々結合の長さの函数として表はし、之を (1) に代入して一連の方程式を得、それを解けばよい事になる。實際に於て此の仕事は複雑であるが、適當な省略近似を施す事によつて、結合の長さ及び全エネルギーは決定される。

Hückel<sup>2)</sup> は多くの鎖状不飽和化合物に對して各原子が平面的に配列して居ると考へ、上の如き計算を適用した。適當な假定の下では、 $k$  なる状態の  $\pi$  電子のエネルギーは次式であらはされる。

$$E^{(k)} = a + \rho^{(k)} \beta \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

$\rho^{(k)}$  は  $k$  なる状態をあらはす常數である。 $a$  は 1 つの原子に於ける電子と、それに隣接せる 2 箇の原子との間の靜電的な作用エネルギーである。而して分子の基底状態 (Grundzustand) のエネルギー  $E$  を求めるには、前述の如く最低エネルギー状態より順次電子を 2 箇宛入れて行き、全  $\pi$  電子が  $E_0, E_1, \dots, E_k$  し迄充たすると

$$E = 2(E_0 + E_1 + \dots + E_k)$$

で與へられる。

例へばエチレン  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  には 2 箇の可動電子が存在する。而してそのエネルギー状態は  $E^{(1)} = a - \beta, E^{(2)} = a + \beta$  である。故に 2 箇の可動電子は共に  $E^{(1)}$  の準位に入り、基底状態のエネルギーは  $E = 2a - 2\beta$  となる。

次にアリル基  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$  に於ては

$$\left. \begin{aligned} E^{(1)} &= a - \sqrt{2}\beta & 2 \text{ 箇} \\ E^{(2)} &= a & 1 \text{ 箇} \\ E^{(3)} &= a + \sqrt{2}\beta & 1 \text{ 箇} \end{aligned} \right\}$$

なる故

$$E = 2E^{(1)} + E^{(2)} = 3a - 2\sqrt{2}\beta$$

同様にブタジエン  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  に於て

$$\left. \begin{aligned} E^{(1)} &= \alpha - \frac{1}{2}(\sqrt{5} + 1)\beta & 2 \text{ 箇} \\ E^{(2)} &= \alpha - \frac{1}{2}(\sqrt{5} - 1)\beta & 2 \text{ 箇} \\ E^{(3)} &= \alpha + \frac{1}{2}(\sqrt{5} - 1)\beta \\ E^{(4)} &= \alpha + \frac{1}{2}(\sqrt{5} + 1)\beta \end{aligned} \right\}$$

従つてそのエネルギーは

$$E = 2(E^{(1)} + E^{(2)}) = 4\alpha - 2\sqrt{5}\beta = 4\alpha - 4.47\beta$$

然るに従来の構造式に示された如く、二重結合が2箇存在するとして計算したエネルギーは、 $E = 4\alpha - 4\beta$  であるから、ブタジエンは之よりも安定化して居る譯であつて其の差が共鳴エネルギーである。

同様に Hückel<sup>9)</sup> は多くの有機不飽和化合物に就いてそのエネルギーを計算した。第1

第1表 分子の結合エネルギー

化 合 物	可動電子の数	全結合エネルギー (β)	平均結合エネルギー (β)	化 合 物	可動電子の数	全結合エネルギー (β)	平均結合エネルギー (β)
共 軛 化 合 物				芳香族不飽和化合物			
$H_2C=CH_2$	2	2	1	Diphenyl $C_{12}H_{10}$	12	16.383	1.365
$H_2C=CH-CH=CH_2$	4	4.47	1.12	$Ph-C \equiv C^{Ph}_H$	14	18.878	1.349
$H_2C(CH)_4CH_2$	6	6.96	1.16	$Ph-C(CH)_2C^{Ph}_H$	16	21.401	1.338
$H_2C(CH)_6CH_2$	8	9.52	1.19	$Ph-C(CH)_4C^{Ph}_H$	18	23.934	1.330
.....	...	...	...	$(Ph)_2C=C(Ph)_2$	26	35.719	1.374
$H_2C(CH)_8CH_2$	∞	∞	1.27	$Ph(CH)Ph$	13	17.301	1.331
$H_2C(CH)CH_2$	3	2.83	0.94	$Ph-C(CH)C^{Ph}_H$	15	19.911	1.327
$H_2C(CH)_3CH_2$	5	5.54	1.09	$(Ph)_2C(CH)C(Ph)_2$	27	36.830	1.364
$H_2C(CH)_5CH_2$	7	8.05	1.15	安 定 自 由 基			
.....	...	...	...	$C(Ph)_3$	19	25.794	1.357
$H_2C(CH)_7CH_2$	∞	∞	1.27	$C(Ph)_2Diph$	25	34.202	1.368
環 状 化 合 物				$C(Ph)(Diph)_2$	31	42.607	1.374
$C_3H_4$	5	5.854	1.171	$C(Diph)_3$	37	51.008	1.381
$C_6H_6$	6	8	1.333	石 墨 格 子 の 平 滑 面	∞	∞	1.58
$C_7H_8$	7	8.54	1.22				
縮 環 化 合 物							
Naphthalin $C_{10}H_8$	10	13.683	1.368				
Anthracen $C_{14}H_{10}$	14	19.314	1.379				



表は彼によつて與へられた結合のエネルギーを示す。此の表より次の事がわかる。直鎖化合物に於ては C の数が増すに従つて平均の結合エネルギーは大となり、又 C の数の奇数のものはそれより C の数の1箇少ないものよりも平均結合エネルギーは小さい。又ベンゼン、ナフタレン、アントラセンに進むに従ひ大となる。

然し上の表に與へられた結合エネルギーは E のみを求めたものであつて、V を考慮に入れて居ない。即ち此の値は近似的には正しいかも知れないが、更に結合の長さの變化に對する補正を必要とする。かゝる計算をなしたものが第2表である。之等の値も未だあまり正確であるとは思はれないが、同属體の間の比較的な値としては充分信頼し得るものである。

第2表 共鳴エネルギー (kcal)

直鎖共轭化合物 $C_{2n}H_{2n+2}$					
化 合 物	Butadiene	Hexatriene	Octatetraene	Decapentene	
分 子 式	$C_4H_6$	$C_6H_8$	$C_8H_{10}$	$C_{10}H_{12}$	
共鳴エネルギー (計算値)	5.4 <sup>5)</sup> 5.0 <sup>10)</sup>	11.4 <sup>5)</sup> 10.8 <sup>10)</sup>	17.1 <sup>10)</sup>	22.3 <sup>10)</sup>	
共鳴エネルギー (実験値)	5 <sup>11)</sup>	—	—	—	

縮 環 化 合 物							
化 合 物	Benzene	Diphenyl	Naphthalene	1,2-di-Hydro-naphthalene	Cyclobutadiene	Cyclo-octa-tetraene	
分 子 式	$C_6H_6$	$C_{12}H_{10}$	$C_{10}H_8$	$C_{10}H_{10}$	$C_4H_4$	$C_8H_8$	
共鳴エネルギー (計算値)	30.2 <sup>12)</sup>	65.4 <sup>12)</sup>	52.6 <sup>12)</sup> 63.3	34.2	0 <sup>12)</sup>	18.8 <sup>12)</sup>	
共鳴エネルギー (実験値)	37 <sup>11)</sup>	87 <sup>11)</sup>	75 <sup>11)</sup>	47 <sup>11)</sup>	—	—	

自由基 $C_{2n+1}H_{2n+3}$				
化 合 物	$C_3H_5$	$C_5H_7$	$C_7H_9$	$C_9H_{11}$
n 箇の二重結合に比較して計算 せる共鳴エネルギー	15.4 <sup>10)</sup>	25.5 <sup>10)</sup>	33.0 <sup>10)</sup>	40.2 <sup>10)</sup>

## [III] 原子軌道法 (Atomic Orbital Method)

化学結合の分類法には各種のものがあるが、Pauling によれば静電結合 (electrostatic bond), 共有結合 (covalent bond), 金属結合 (metallic bond) が考へられる。此の中有機化学に於て最も重要なものは共有結合である。Lewis は共有結合の説明に電子対の共有の概念を導いたが、彼の理論は單に假説に過ぎなかつた。然るに Heitler-London により、此の結合が量子力學的に理論づけられ、水素分子の原子核間隔及び解離エネルギーを與へる事により基礎づけられたのである。更に此の取扱方法を一般化して複雑な分子に對する適用は Slater, Pauling 等によつて發展せしめられた。此の取扱方法は電子對結合の概念を用ひ、分子軌道法よりも從來の所謂化学構造式と一層密接な關係があるのであつて、又此の方法に補助的に用ひる共鳴 (resonance) の概念も其の基礎は電子對結合にあるのである。

ある分子に對して2箇以上の電子構造が可能であり、且つそれ等の構造に對するエネルギーが略々同一なるとき、之等の構造の間の共鳴により此の分子の基底状態のエネルギーは最早之等の構造の中の1箇を以てしては表はす事は出来ない。實際の分子のエネルギーは之等の構造の何れよりも小さい。今ある分子に對して略々同一のエネルギーを有する電子構造 A, B が可能なりとし、之等の構造に對應する波動函数を夫々  $\varphi_A$ ,  $\varphi_B$  とする。分子の實際の構造に對する波動函数を  $\Phi$  とすると、 $\Phi$  は  $\varphi_A$  又は  $\varphi_B$  のみを以ては表はし得ずして

$$\Phi = a\varphi_A + b\varphi_B \quad (6)$$

なる線型結合 (linear combination) で表はされる。a, b は常數であつて、A 及び B なる構造によつて生ずる性質が實際の分子に於てどの程度に寄與してゐるかを示すものである。A, B のエネルギーに相當大なる差がある時にも (6) と同様の關係が成立つと考へられるが、今 B が A よりも不安定であるとするとき  $b < a$  となり、A の性質の方が多分に強く實際の分子の中に現はれる。

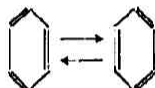
分子のエネルギーを  $E$  とし、A, B なる構造のエネルギーを  $E_A$ ,  $E_B$  とすると、前節の定



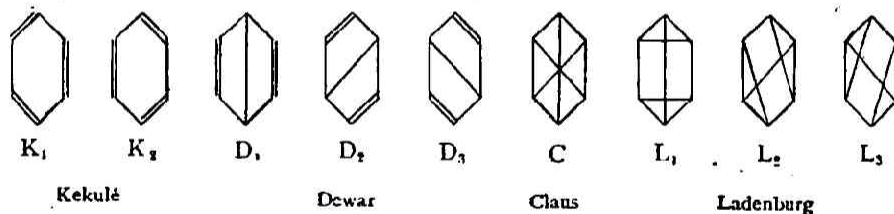
義により、A, B が全く同等であるならば  $E_A = E_B$  であつて、 $E - E_A = E - E_B$  が共鳴エネルギーである。B が A より不定定なときは  $E_A > E_B$  となるが、此の場合の共鳴エネルギーとして  $E - E_A$  をとる。

A, B なる構造の共鳴を式に書き換へたものが (6) であり、逆に言へば (6) の如く置けば A, B なる構造の共鳴を考へる事になる。

次に例をベンゼンに取つて共鳴を考へて見よう。ベンゼンは芳香族化合物の基礎をなすものであるから古くより多くの人々によつてその構造が論ぜられて來たが、未だ満足なる構造を興へたものはなかつた。ベンゼンの分子式は  $C_6H_6$  であるから、C の原子價が 4 である事より考へて高度の不飽和が存在し、非常に不安定なる事が豫想されるが、事實は反對に非常に安定なものである。ベンゼンの一置換體は一種類であり、又オルト置換體も一種類しか存在しない事より Kekulé は



なる振動が絶えず起つて居ると考へた。然し此の構造ではベンゼン分子の安定なる事が説明されない。Dewar の式は更に高度の不飽和が期待され、Claus の中心集中型のものはベンゼン核の正六角形を説明するに過ぎない。此の外に Ladenburg のプリズム型、Thiele, Collie の式等がある。又原子價の電子説が出ると共に J. J. Thomson, Robinson 等は夫々構造式を提出したが何れも化學反應より得た式を書き換へただけである。結局斯様な構造式の 1 つを以て



しては確定せるエネルギーを有する實際の分子をあらはす事は從來も、今後も不可能なのであつて、之は共鳴を考へる事によつて達せられるのである。以下に於て Pauling による取扱ひを簡単に述べる。

從來考へられて來た構造の中で、實際のベンゼン分子に對して寄與するのは  $K_1$  及び  $K_2$  なる Kekulé の式と  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  なる Dewar の構造式とである\*。之等の各構造に相當する波動函数を夫々  $\varphi_{K_1}$ ,  $\varphi_{K_2}$ ,  $\varphi_{D_1}$ ,  $\varphi_{D_2}$  及び  $\varphi_{D_3}$  とし、分子の波動函数を  $\Phi$  とすれば共鳴の條件より

$$\Phi = k_1 \varphi_{K_1} + k_2 \varphi_{K_2} + d_1 \varphi_{D_1} + d_2 \varphi_{D_2} + d_3 \varphi_{D_3}$$

此の系のエネルギー

$$E = \int \Phi^* H \Phi d\tau$$

\* Claus 及び Ladenburg の構造式に相當する波動函数は  $\varphi_{K_1}$ ,  $\varphi_{K_2}$ ,  $\varphi_{D_1}$ ,  $\varphi_{D_2}$ ,  $\varphi_{D_3}$  の項にて表はす事が出来る。



が極小になる様に  $k_1, k_2, d_1, d_2, d_3$  を定めるのであるが, 此の事は結局次の secular determinant を解く事になる.

$$\begin{vmatrix} (Q-W)+3\frac{1}{2} & \frac{1}{2}(Q-W)+3\frac{1}{2} & \frac{1}{2}(Q-W)+3\frac{1}{2} & \frac{1}{2}(Q-W)+3\frac{1}{2} & \frac{1}{2}(Q-W)+3\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}(Q-W)+3\frac{1}{2} & (Q-W)+3\frac{1}{2} & \frac{1}{2}(Q-W)+3\frac{1}{2} & \frac{1}{2}(Q-W)+3\frac{1}{2} & \frac{1}{2}(Q-W)+3\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}(Q-W)+3\frac{1}{2} & \frac{1}{2}(Q-W)+3\frac{1}{2} & (Q-W) & \frac{1}{2}(Q-W)+3\frac{1}{2} & \frac{1}{2}(Q-W)+3\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}(Q-W)+3\frac{1}{2} & \frac{1}{2}(Q-W)+3\frac{1}{2} & \frac{1}{2}(Q-W)+3\frac{1}{2} & (Q-W) & \frac{1}{2}(Q-W)+3\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}(Q-W)+3\frac{1}{2} & \frac{1}{2}(Q-W)+3\frac{1}{2} & \frac{1}{2}(Q-W)+3\frac{1}{2} & \frac{1}{2}(Q-W)+3\frac{1}{2} & (Q-W) \end{vmatrix} = 0$$

此處に  $Q$  は Coulomb の積分,  $W$  はエネルギー,  $I$  は交換積分 ( $I < 0$ ) である. 此の方程式を解いて得る  $W$  の最小値は  $(\sqrt{13}-1)I = 2.6055 I$  である. 従つてベンゼン分子の基底状態のエネルギーとして

$$E = Q + (\sqrt{13}-1)I = Q + 2.6055 I$$

又此の  $W$  に対する  $k_1, k_2, d_1, d_2, d_3$  なる係数を求めると

$$\varphi = \varphi_{K_1} + \varphi_{K_2} + 0.4341(\varphi_{D_1} + \varphi_{D_2} + \varphi_{D_3})$$

となる. 而して此の係数の二乗がその構造を有する確率に比例するのである. 一方  $K_1$  なる構造に對應するエネルギーは

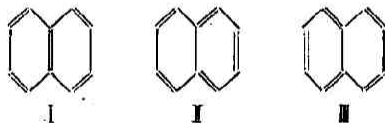
$$E_{K_1} = Q + \frac{1}{2}I$$

なる故, 共鳴エネルギーは

$$E_{K_1} - E = -1.1055 I$$

である. 即ちベンゼン分子は Kekulé の式であらばされるよりも上のエネルギーだけ安定化されて居る.

ナフタレンに對しても全く同様の計算によつて そのエネルギーを求める事が出来る. 此の場合には考慮に入れるべき構造は42種数へられるが, その中寄與の最も大なる構造は



である. 計算の結果そのエネルギーは

$$E = Q + 4.01533 I$$

I なる構造に對するエネルギー  $E_I$  は

$$E_I = Q + 2 I$$

なる故共鳴エネルギーは  $-2.01533 I$  となる.

#### [IV] 兩方法に對する批判<sup>30)</sup>

最近の量子力学の發達の結果, 主として核外の電子が關係する如き物理及び化學現象は, 少く共論理的には, 量子力学の諸原理から演繹して説明され得る筈であるが, その對象が複雑なためにその數學的取扱が困難になり, 時としては嚴格に理論を適用する事が殆ど不可能になる事がある. 一般に多くの核及び原子より成る系に量子力学を適用すれば, 物質のあらゆる物理的化學的性質を説明し得るのであるが, 此の様に廣い問題は現在の處斷片的に取扱はれて居るに過ぎない. 従つて此の様に複雑な問題を取扱ふためには, どうしても多くの省略近似を施す必要があるのである. 前節に述べた兩方法はその出發點を異にしたもので, 之等は反對の極端な場合を夫々零次の近似として採つて居るのであつて, 若し兩者の近似の方法が逐次嚴格に施

される様になれば、その結果は完全に一致する筈である。従つて此の兩方法の中何れが優れて居るか云ふ事も簡単には定める事も出来ないし、1つの方法で導いた結果を過信する事も出来ない。他の方法で得た結果とも比較検討する事が必要である。實際の分子の状態は之等第一近似の中間にあるものと思はれる。故に物質のある性質例へば共鳴エネルギーに對して兩方法による結果が一致したならば、その性質は大體實狀に近いものであると考へてよいであらう。

之等の兩方法は共に夫々長所短所を有して居るのであるが、原子軌道法は共有結合のみを考へ、イオン結合を無視するに反し、分子軌道法に於て特に優れて居るのは有極性(polar)及び無極性(non-polar)分子及びその中間の状態を同一の原理の下に取扱ひ得る事である。原子軌道法は有極性構造を考へないので、分子の勵起状態を考慮の外に置く事になる。然し分子軌道法に於ても尙不完全であつて、例へば Sklar<sup>14)</sup> はエチレンの polar state は分子のエネルギーに著しい寄與(約5 kcal)をなす事を示したが、〔I〕に於て述べた處では何等の説明をも與へられない。又如何なる程度に極性がエチレン及びベンゼン以外の分子のエネルギーに影響を與へるか云ふ事も知られて居ない。然し Coolidge<sup>15)</sup> によつて水、Voge<sup>16)</sup> によつてメタンに對して他の方法でなされた計算によると、極性及びイオン性は決して無視する事は出来ないのである。

cyclobutadiene に於てその最高エネルギー準位を占める電子が一箇しかないか、又は縮退によつて二箇以上の空間軌道が同一のエネルギーにあるために最高準位が一部分しか充されない場合には、分子軌道法は信頼する事が出来ない云ふ事が Wheland<sup>17)</sup> により示された。又  $C_{4n}H_{4n}$  なる環状分子及び多くの自由基に於ても同様の事が見出されて居るが、かゝる場合に入る誤差については未だ考察されて居ない。

〔II〕に於ける取扱に於て、(3)なる方程式の  $v(r)$  なるポテンシャルは、C 核の各の周囲に於て丁度等しい事を假定したが、之は近似的なものである。鎖状分子の兩端の C 原子は3箇の  $\sigma$  結合を有し、その事の2箇は C-H 結合で、1箇が C-C 結合であるが鎖の内部では3箇の各1箇は C-H 結合で、2箇が C-C 結合である。此の事より生ずる影響は未だ知られて居ない。

然し乍ら之等の方法より得た結果がよく實驗値との一致を示すものであつて、例へば各種の結合に對して豫言せられる長さ(〔V〕参照)には或程度信頼し得るものである。

今之等の兩方法により炭化水素の共鳴エネルギーに對して得られた値を比較して見よう<sup>18)</sup>。理論より得られる共鳴エネルギーの計算値は夫々  $\beta$ ,  $I$  を單位として算出される。今同一分子に對する之等兩方法の計算値を夫々  $a_M\beta$ ,  $a_A I$  とすると、 $a_M\beta = a_A I$  なる故  $a_M/a_A = I/\beta$  は分子の種類に無關係に常數でなければならぬ。第3表の前半は此の値が示してある。表より判る如く此の比は直鎖化合物に對しては5%, 環状化合物に對しては7%以内に於て常數であつて、全體としては20%の範圍で一定であるが、兩方法の近似を考慮に入れば此の程度の結果は満足さるべきものであらう。 $I$  は2箇の電子即ち核の平面に直角に突出した分布密度を有する電子の交換エネルギーであり、 $H_2$  分子の生成エネルギーの原因となる交換エネルギーと類似したものである。 $\beta$  は1箇の電子が2箇の  $p$  軌道函數間を共鳴することにより生ずるエネルギーであつて、 $H_2^+$  の結合エネルギーに類似して居る。従つて  $I/\beta$  なる比は  $H_2$  と  $H_2^+$  の生成エネルギーの比2に近いものでなければならぬが、之は表に見る如くよく一致して居る。

第3表 炭化水素の共鳴エネルギー

化 合 物	原子軌道法 $\sigma_A I$	分子軌道法 $\sigma_M \beta$	$\frac{\sigma_M}{\sigma_A} (= \frac{I}{\beta})$	$E_{\text{exp}}$ kcal/mol	$E_{\text{B.K.}}$ kcal/mol	$E_{\text{exp}} - E_{\text{B.K.}}$ kcal/mol	$I^*$ kcal/mol	$\beta$ kcal/mol
Ethylene $\text{C}_2\text{H}_4$	—	—	—	502.7	503.9	-1.2	—	—
Butadiene $\text{C}_4\text{H}_6$	0.232	0.47	2.02	—	—	—	—	—
Hexatriene $\text{C}_6\text{H}_8$	0.482	0.96	2.00	—	—	—	—	—
Octatetraene $\text{C}_8\text{H}_{10}$	0.725	1.52	2.10	—	—	—	—	—
Benzene $\text{C}_6\text{H}_6$	1.106	2	1.81	1202	1165	37	33.5	18.5
Naphthalene $\text{C}_{10}\text{H}_8$	2.04	3.68	1.80	1904	1828	76	37.3	20.6
Anthracene $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	3.09	5.31	1.72	2595	2491	104	33.7	19.6
Phenanthrene $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	3.15	5.45	1.73	2601	2491	110	34.9	20.2
Diphenyl $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	2.37	4.38	1.85	2304	2217	87	36.7	19.9

\*  $I > 0$  と取る.

共鳴エネルギーとは実際の分子の結合のエネルギーと、従来提出された化学構造式の1つに對するエネルギーとの差で與へられる。今實驗的に得た分子の生成エネルギーと、かゝる構造式によるエネルギーとの差が全部共鳴エネルギーなりと假定して得る實驗的共鳴エネルギー ( $E_{\text{exp}} - E_{\text{B.K.}}$ ) を第3表に示す。表中  $E_{\text{exp}}$  は實驗的に得た生成エネルギー、 $E_{\text{B.K.}}$  は (C-H) = 93.9, (C-C) = 72.6, (C=C) = 128.3 kcal/mol なる値を用ひてかゝる構造式に對して加成的に計算した結合エネルギーである。此の値より得る  $I$  及び  $\beta$  の値は12~10%の範囲内でよく一定値を保ち、之等兩方法の結果がよく一致する事を示してゐる。

然し乍ら此の結果を以て之等の方法に對して過大の信頼を置く事は危険である。例へば實驗的共鳴エネルギーは水素添加熱からも求められる。而して此の水素添加熱は Kistiakowsky<sup>18)</sup> によりなされた精密なる測定結果

第4表 不飽和化合物の水素添加熱

化 合 物	水素添加熱 (kcal/mol)	
	測定値	燃焼熱よりの計算値
Butene-1 $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$	30.34	—
Butadiene-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	57.08	—
4,5-Cyclohexadiene $\text{C}_6\text{H}_8$	55.37	~44.2
Cyclohexene $\rightarrow$ Cyclohexane	28.59	26.8
Benzene $\rightarrow$ Cyclohexane	49.80	50.2

の差が共軛二重結合の存在のために生ずる共鳴エネルギーによると考へて

$$2 \times 30.34 - 57.08 = 0.232 \quad I = 0.47 \quad \beta$$

従つて

$$I = 15.5 \text{ kcal}; \quad \beta = 7.56 \text{ kcal}$$

同様にして

水素添加熱

燃焼熱より

$$I = 7.80; \quad \beta = 3.85$$

$$I = 40.5; \quad \beta = 20.0$$

Cyclohexene 及び Cyclohexadiene

$$I = 32.6; \quad \beta = 18.0$$

$$I = 27.3; \quad \beta = 15.1$$

Cyclohexene 及び Benzene

なる値を得る。非常に確實であると思はれる水素添加熱より得た値が斯くの如く大差を與へ

る事になる。即ちかくの如く  $I$  及  $\beta$  が一定にならないのは理論に於ける近似があまりにも大膽過ぎたと考へねばならぬ。

第3表に得た  $I$  の値はすべてよくベンゼンの値に一致するが、此の様な結果は現在の處では偶然のものであると考へるより仕方がない。以下に於て分子の共鳴構造の生成エネルギーが Pauling による結果と他の方法によるものとがどの程度に一致するか考へて見よう<sup>3)</sup>。

電子対の方法によつて分子の生成エネルギーは各結合に分配されるが二重結合及びベンゼン結合のエネルギーは次式によつて求める事が出来る。即ち

$$W_a(r) = S(r) + \frac{1}{2} I(r) \quad (7)$$

$$W_b(r) = S(r) - 0.066 I(r) \quad (8)$$

$I(r)$  は  $r$  なる距離にある  $\pi$  電子の間の交換積分,  $S(r)$  は  $r$  なる距離に於てとる数箇の交換積分及び Coulomb 積分の和である。二重結合の一対の  $\pi$  電子のエネルギーは  $I$  であるから、局限された他の3箇の結合に於ける  $\pi$  電子の作用に對する  $\frac{1}{2} I$  を引いて (7) が得られる。同様にベンゼンに對しては全結合エネルギーが  $W = 2.606 I$  なる故1箇の原子について  $0.434 I$  である。環の平面に於ける  $\pi$  電子の作用  $\frac{1}{2} I$  を引いて  $-0.036 I$  を得る。此の二式を  $S, I$  について解けば

$$S = 0.117 W_a + 0.873 W_b \quad (9)$$

$$I = 1.767 (W_a - W_b) \quad (10)$$

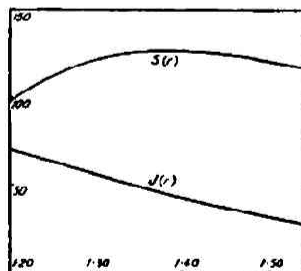
$W_a, W_b$  の曲線は實驗値より得られる。従つて  $S$  及び  $I$  の曲線も作られる。而して  $W_a, W_b$  を作るには

$$W(r) = W [2e^{-\alpha(r-r_0)} - e^{-2\alpha(r-r_0)}]$$

なる Morse の函数を用ひる。此處に  $r_0$  は結合の平衡距離,  $W$  は結合の生成エネルギーで  $\alpha$  には

$$k = 2W\alpha^2$$

なる関係がある。 $k$  は force constant である。第1圖はかくして得た  $S(r)$  及び  $I(r)$  と  $r$  との関係を示す。ベンゼンの距離に於ける  $I(r)$  は  $43 \text{ kcal/mol}$  である。



第 1 圖

れる。その結果が第5表に示される。此の表では結合の距離は大體正しいがエネルギーに於て誤差が可成大である事がわかる。同様に (7) 及び (11) より  $W_b$  に對して解

單結合及び三重結合に對しても同様な式が與へられる。

$$W_s = S(r) - I(r) \quad (11)$$

$$W_t = S(r) + 2I(r) \quad (12)$$

(9), (10) の  $S, I$  を代入し,  $r$  に關して最小にすると結合のエネルギー及び距離が與へられ, 更に force constant が得ら

第5表 單及び三重結合の各恒數

	單 結 合		三 重 結 合	
	計 算 値	測 定 値	計 算 値	測 定 値
$W$ (kcal/mol)	88.7	84	240	199
$r$ (Å)	1.52	1.54	1.22	1.20
$k$ ( $10^9$ dyne/cm)	4.95	5.0	13.4	15.0

く事が出来、之よりベンゼン結合のエネルギー、結合距離、force constant が夫々  $120.2 \text{ kcal/mol}$ ,

1.408 Å,  $8.04 \cdot 10^5$  dyne/cm なる値を得る。此の様にして單及び二重結合の性質より計算した値は結合エネルギーに於て 4 kcal/mol も誤差を生ずるが、之は實驗的不正確さの約 5 倍である。

今ブタジエン分子について考へて見る。2 箇の兩端の結合に關する量を 2, 中央の結合に對して 1 なる suffix を以て表はすと、各原子よりの生成エネルギーとして次式を得る<sup>19)</sup>。

$$W = 6(C-H) + 2S_2 + S_1 - I_2 - \frac{1}{2}I_1 + (I_1^2 + 4I_2^2 - 2I_1I_2)^{\frac{1}{2}}$$

$r_1, r_2$  に關して極小にして

$$r_1 = 1.44, r_2 = 1.34, I_1 = 31.7, I_2 = 50.0, W = 987$$

を得るが、一方 Pauling に従へば

$$W = 6(C-H) + 2(C=C) + (C-C) + (\sqrt{3} - 1.5)I$$

結合のエネルギーに對して代入し、 $I = 36$  として  $W = 987$  を得るが、之は全く一致する。斯様に  $r_1, r_2$  は可成異り、 $I_1, I_2$  は非常に異なるが、その結果はベンゼンの共鳴エネルギーに適する様に選んだ  $I$  の値を以て得た結果と全く一致する。同様にして他の分子に於ても一致する事が期待される。

次にベンゼンの構造が正六角形が最も安定なる事を此の理論により證明しよう。今ベンゼンの結合は交互に平均値より長いものと短いものがあるとし、之を 1, 2 なる suffix であらはすと<sup>20)</sup> -

$$E^* + E^*(I_1 + I_2) - 3E(3I_1^2 + 3I_2^2 - 2I_1I_2) - 9(I_1^2 - I_2^2)(I_1 - I_2) = 0$$

$E_{12}$  を此の方程式の根の最低値とすると、分子の生成エネルギー  $W$  は

$$W = 6(C-H) + 3S_1 + 3S_2 + E_{12} - 3(I_1 + I_2)/2$$

$r_1, r_2$  に關して極小にすると  $r_1 = r_2$  が得られ正六角形が最も安定となる。

今ベンゼン分子が少し歪んだ形にあるとするととき即ち

$$r_1 = r_0 + \varepsilon, r_2 = r_0 - \varepsilon$$

として上の  $W$  中に入れる。ε なる變位に對して  $\partial W = 3k_\varepsilon \varepsilon^2$  なる如き force constant  $k_\varepsilon$  を見出す。故にかゝる振動に對して

$$\partial T = (m + M)\dot{\varepsilon}^2$$

$$4\pi^2\nu^2 = 3k_\varepsilon / (m + M)$$

$m, M$  は夫々水素及び炭素原子の質量である。かくて  $k_\varepsilon = 1.55 \times 10^5$  dyne/cm,  $\nu = 780 \text{ cm}^{-1}$  を得る。

ベンゼンが正六角形の配置にあるときは他の形にある場合より 10 kcal/mol 安定であり、環の結合が交互に單及び二重結合なる構造よりも 20 kcal/mol 安定である。而してベンゼン分子を對稱なる位置に保つ力は比較的弱い。

同様にエチレン分子と allene 分子との twisting frequency の比、diacetylene 分子の中央の結合の force constant 等についても比較されるが一致した結果を與へない。

結局之等の方法は古典的な構造によつては決して説明し得なかつた多くの事實を見事に解決するが、一方未だ不完全なものであつて、短所無しとしない。之等の問題は今後益々發展して分子の構造解明に對する更に有力なる手段となるであらう。

### [V] 結合度 (Order of Bond)

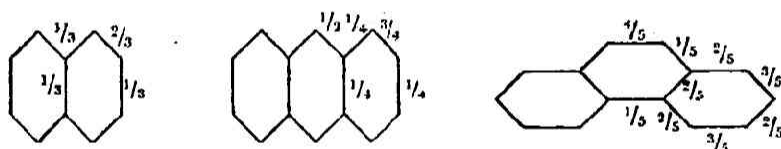
結合度なる概念は先づ Pauling, Brockway & Beach<sup>21)</sup> により、結合の長さ及びエネルギーを推定するために用ひられ、後に Penney<sup>22)</sup> により發展せられた。此の方法は電子構造の

共鳴の見地よりなされたものであるが、他方分子軌道法に於ける可動電子の運動より出發せる Coulson<sup>29)</sup>の方法がある。

先づ簡単に Pauling 等により與へられた考へに就いて述べる。分子内の各結合は何れも純然たる單結合、二重結合等の如き判然たる結合を示すものではなく、それ等の中間的な性質を示すものである。即ち實際の分子は各構造間の共鳴により與へられ、ある構造がある分子に及ぶ寄與は(6)に於けるその構造の係数の二乗に比例する。而して特定の位置の二重結合性なるものは全構造中、その位置に二重結合を行する構造の寄與の和の全構造に對する比で與へられる。(6)に相當する如き一般的な式の  $i$  番目の構造の係数を  $a_i$  とし、 $\sum_i a_i^2$  を求むる位置に二重結合を行するものについての和とすれば、その位置の二重結合性は  $\sum_i a_i^2 / \sum_i a_i^2$  で與へられるのである。然し一般には勵起構造の寄與は小さいから之を無視し、且つ各不動起構造(二重結合最多の構造)はすべて同等の寄與をなすものと假定すれば不動起構造の總數と、吟味せんとする位置に二重結合を行する構造の數との比が二重結合性を表はす事になる。

Pauling はかくしてベンゼン (1.39 Å) に對して 1/2, エタン (1.54 Å), エチレン (1.38 Å), 石墨 (1.42 Å) に對して夫々 0, 1, 1/3 なる二重結合性を與へて C-C 結合の距離と二重結合性を兩軸にとつて圖示し、之より他分子に於ける C-C 結合の距離を豫想せんとしたのである。

例へばナフタレン、アントラセン、フエナントレンに對して各結合の二重結合性は圖の如くなる。



此の様な二重結合性は C-C の結合距離の外に定性的にはその結合の反応性との關係に就いて論じ得る。例へばナフタレンの1-2結合はベンゼン結合より二重結合性に富み、アントラセンの1-2結合は更に二重結合性に富む事が上の結果より理解される。

Coulson<sup>29)</sup>は分子軌道法より出發して各種炭化水素の結合の結合度(order)を計算した。芳香族化合物に於ける結合の結合度は2つの部分の和である。即ち固定せる  $\sigma$  結合によつて與へられるものと可動電子によるものとであつて、 $\sigma$  結合によるものは單結合なる故1であり、可動電子によるものを  $p$  とすると結合の結合度は  $1+p$  で與へられるのである。従つて純單結合(エタン)に對しては  $p=0$ 、純二重結合(エチレン)、純三重結合(アセチレン)に對しては夫々  $p=1$ ,  $p=2$  となる。 $p$  は結合を形成する2つの原子の間の領域に於ける可動電子の密度に關聯するものであつて、2つの隣接せる原子上の電子の密度が大なる場合には、之等2原子間の結合は此の密度が小なる場合よりも結合度が高いだらうと云ふ事が期待される。此の事は箇々の波動函數とも關係を有するのであつて、與へられた電子の波動函數が(4)の如きものであるとすると各係數は normalise される故に

$$a_1^2 + a_2^2 + \dots + a_n^2 = 1$$

である。此の電子はすべての結合に對して寄與するものであるから、今  $a_i$  が大であると假定すると此の電子はその時間の大部分を  $r$  なる核の周囲で過す事になる。 $r$  及び  $s$  なる2つの原子の間の結合の結合度が大なる寄與をなす條件と云ふのは、電子が  $r$  及び  $s$  なる核の上に見出される確率が大なる事である。故に此の電子の  $r-s$  結合の結合度に対する寄與は  $a_r a_s$  なる



る積であらはされると定義する。かくして  $p$  は波動函数の  $a_1, a_2, \dots, a_n$  なる係数が判つて居れば、存在せる各可動電子による寄與  $a_r a_s$  の和として與へられる。かゝる定義は普通の二重及び三重結合の定義とも一致する。而して此の問題を取扱ふに當つて、すべての共鳴積分が等しいと假定して充分に満足なる様に思はれるが、かくすると  $a_r$  の計算も非常に樂になる。

(4)なる波動函数中の  $a_r$  なる係数は必ずしも正なる値を有するとは限らない。従つて與へられた電子は結合に對してある時には正ではあるが、又ある時は負なる寄與をなすものである。此の事は與へられた電子による結合の強化又は弱化を意味するものであつて、どの結合が刺激過程に於て最も弱められるかと云ふ事も豫言される筈であるが、現在の處未だかゝる方面への適用はなされて居ない。

結局上述の如くして結合度を知れば結合のエネルギーを決定し、従つて之等を全部加へると分子の全エネルギーが得られるが、又結合の長さを豫測するにも用ひる事が出来る。Pauling等のなした如く單、二重、三重結合 ( $p=0, 1, 2$ ) に相當する點及びベンゼン及び石炭素に對して結合度と結合の距離との關係を圖示すると第2圖の如き曲線が得られ、之より結合の結合度がわかればその距離を知ることが出来る。

Coulson は上の方法を用ひて鎖状共軛分子  $C_{2n}H_{2n+2}$  に於ける結合の結合度に対する一般式を計算した。結合を端から順次に數へて  $r$  番目の結合に對して

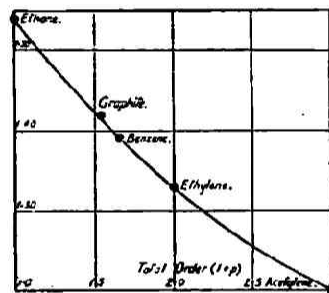
$$p_r = \frac{1}{2n+1} \left\{ \operatorname{cosec} \frac{\pi}{4n+2} + (-1)^{r-1} \operatorname{cosec} \frac{(2r+1)\pi}{4n+2} \right\}$$

此の式より計算せる結合度を第6表に掲げる。第7表には之等の結合に對する結合の距離を示す。結合の結合度、従つ

て距離は普通の化學的な結合模型で示される様な其合に交互に大小が出来、かゝる交替性は連鎖の中央に進むに従つて次第に小さくなつて行く事がわかる。連鎖の長さが無限に大となつた場合 ( $n \rightarrow \infty$ ) には  $r$  番目の結合の結合度は

$$p_r = \frac{2}{\pi} \left\{ 1 + \frac{(-1)^{r-1}}{2r+1} \right\}$$

かゝる場合の結合度と結合距離とが第8表で與へられる。此の表より兩端より  $r$  番目迄は長さに可なり交替性のある事がわかる。



第2圖

第6表 鎖状共軛分子  $C_{2n}H_{2n+2}$  に於ける結合度

分 子	$n$	End link $x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$
Ethylene	1	2.00	—	—	—
Butadiene	2	1.894	1.447	—	—
Hexatriene	3	1.871	1.483	1.785	—
Octatetraene	4	1.862	1.495	1.758	1.529

第7表 鎖状共軛分子  $C_{2n}H_{2n+2}$  に於ける結合距離

分 子	$n$	End link $x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$
Ethylene	1	1.33 <sub>1</sub>	—	—	—
Butadiene	2	1.34 <sub>5</sub>	1.43 <sub>1</sub>	—	—
Hexatriene	3	1.35 <sub>1</sub>	1.42 <sub>4</sub>	1.36 <sub>6</sub>	—
Octatetraene	4	1.35 <sub>3</sub>	1.42 <sub>2</sub>	1.37 <sub>1</sub>	1.41 <sub>5</sub>

第8表  $C_{2n}H_{2n+2}$  なる無限大鎖状分子に於ける結合度と距離

Link number	1	2	3	4	5	6	Asymptotic value
結 合 度	1.849	1.509	1.727	1.566	1.694	1.587	1.637
結 合 距 離	1.35 <sub>6</sub>	1.41 <sub>9</sub>	1.37 <sub>7</sub>	1.40 <sub>7</sub>	1.38 <sub>5</sub>	1.40 <sub>1</sub>	1.39 <sub>1</sub>

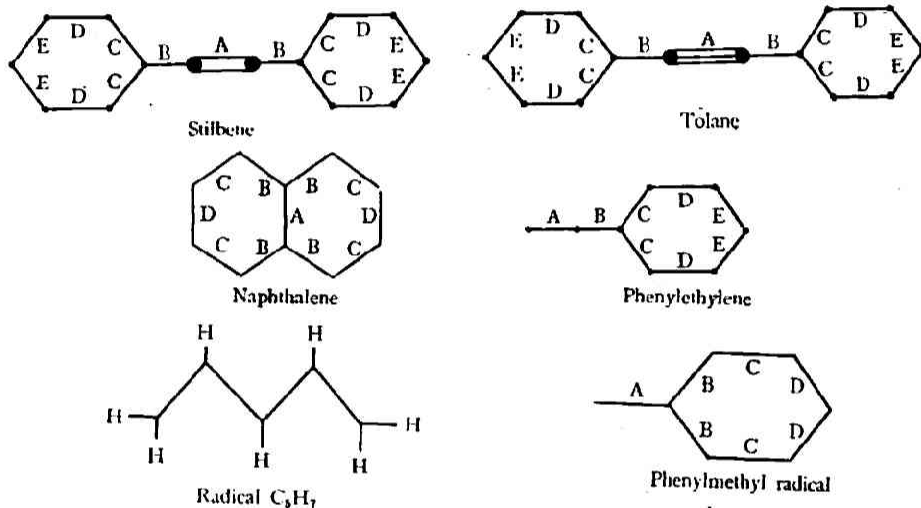


同様な計算を  $C_{2n}H_{2n}$  なる環状分子に対してもなす事が出来る。かゝる分子は正多角形であつて<sup>17)</sup>, その計算結果が第9表に出て居る。而して結合度を與へる式は次の如きものである。

$$n: \text{偶数} \quad p = \frac{1}{n} \cot \frac{\pi}{2n}$$

$$n: \text{奇数} \quad p = \frac{1}{n} \operatorname{cosec} \frac{\pi}{2n}$$

$n=2, 3$  又は  $4$  の場合は分子は平面であるが之以上になると平面より曲つて来る。かゝる場合には此の計算は補正を必要とするが、此の表は大體の結合距離を示して居ると考へてよい。



第 3 圖

ナフタレン分子には第3圖に示される如く根本的に異つた4種の結合が存在するが、それ等の結合度及び長さは Coulson により第10表の如く計算された。而も此の結合の長さは Penney<sup>22)</sup> が電子對結合の方法を用ひて豫言した値と  $0.005 \text{ \AA}$  以上も違つては居ない。

Penney & Kynch<sup>23)</sup> は phenylethylene, stilbene, tolane について第3圖の如き符號を用ひて第11表の如き値を得た。各々の場合に於て B なる結合の長さは Robertson & Woodward<sup>24)</sup> によつて實驗的に測定されたが、 $0.01 \text{ \AA}$  の範圍でよく一致した。

Coulson<sup>19)</sup> は又ある種の自由基にし對ても同様な計算を行つたが、

第9表 環状分子  $C_{2n}H_{2n}$  に於ける結合度と結合距離

分 子	n	結 合 度	結 合 距 離
Cyclobutadiene	2	1.500	1.42 <sub>1</sub>
Benzene	3	1.667	1.38 <sub>8</sub>
Cyclo-octatetraene	4	1.604	1.40 <sub>0</sub>
Cyclodecapentene	5	1.647	1.39 <sub>1</sub>
Cyclododecahexene	6	1.622	1.39 <sub>6</sub>
—	$\infty$	1.637	1.39 <sub>4</sub>

第10表 ナフタレンの結合

結 合	A	B	C	D	平 均
結 合 度	1.518	1.555	1.725	1.603	1.622
結 合 距 離	1.41 <sub>7</sub>	1.40 <sub>9</sub>	1.37 <sub>7</sub>	1.40 <sub>6</sub>	1.39 <sub>4</sub>

第11表 芳香族不飽和分子の結合距離

結 合	A	B	C	D	E
Phenylethylene	1.34	1.44	1.37 <sub>4</sub>	1.37 <sub>7</sub>	1.37 <sub>4</sub>
Stilbene	1.34	1.44	1.37 <sub>4</sub>	1.37 <sub>7</sub>	1.37 <sub>4</sub>
Tolane	1.20	1.40	1.37 <sub>4</sub>	1.37 <sub>7</sub>	1.37 <sub>4</sub>

第3圖の如き  $C_5H_7$  なる基に於ける C—C 結合の長さは順に 1.35, 1.39, 1.39, 1.35 Å である。此の様な基の高級なるもの  $C_{2n+1}H_{2n+3}$  に對しても同様な値が得られる。かゝる自由基は二重合體を作る傾向があるが、その際

第12表 Phenylmethyl 基に於ける結合の長さ

結 合	A	B	C	D
結 合 距 離	1.38	1.41	1.38	1.39

の重合熱を求める事も出来る。  
Penney & Kynch<sup>24)</sup> は phenylmethyl  $H_2C \cdot C_6H_5$  基に對して第3圖

の符號を用ひて第12表の如き値を得た。

### 〔VI〕 共軛分子を含む反應の活性化エネルギー<sup>25)</sup>

共軛なる分子の性質及び反應性は化學者にとつて特に興味深く且つ重要な問題であるが、此の型の分子は一方に於て大なる熱化學的安定性を示し、他方その反應のあるものは非共軛分子が示す以上の大なる反應性を有するのである。例へば diene の二重合 (dimerisation) は非共軛 olefine の二重合に對するよりも遙かに少い活性化エネルギーで起る。1:3 共軛分子の二重結合への附加は、大抵の場合非常に容易に起るものであつて、此の反應が有機化學に於て分子中の共軛性の存在を検出する標準法となつて居る程である。次にかゝる共軛分子の反應性を前述の分子エネルギーの取扱と同様な方法によつて可動電子の舉動に關聯して説明を試みよう。

多くの反應に於て反應のポテンシャルエネルギー面は、2つの相交截するポテンシャル面、即ち反應系の始原状態 (initial state) の結合様式を有するすべての構造のポテンシャルエネルギーを表はす面と終結状態 (final state) の結合状態に對する面とによつて近似し得る<sup>26)</sup>。之等の2つのポテンシャルエネルギー面は連続せる一連の配置 (configuration) に於て相交はり、此の交截線に沿ふ最低エネルギーは多くの反應に對して、反應の遷移状態のエネルギーに對するよき近似となる。

反應系の始原及び終結状態の結合の状態を  $\phi$  なる函數であらはすと、之等2つの面は次式であらはされる。

$$E_1 = \frac{\int \phi_1^* H \phi_1 d\tau}{\int \phi_1^* \phi_1 d\tau} = \Sigma Q^{(1)} + \Sigma_{\alpha} I_{\alpha\alpha}^{(1)} - \frac{1}{2} \Sigma_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta}^{(1)}$$

$$E_2 = \frac{\int \phi_2^* H \phi_2 d\tau}{\int \phi_2^* \phi_2 d\tau} = \Sigma Q^{(2)} + \Sigma_{\alpha} I_{\alpha\alpha}^{(2)} - \frac{1}{2} \Sigma_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta}^{(2)}$$

此處に  $Q^{(1)}$ ,  $Q^{(2)}$  は始原及び終結状態に於ける Coulomb 積分,  $I_{\alpha\alpha}^{(1)}$ ,  $I_{\alpha\alpha}^{(2)}$  は結合せる電子の間に於ける交換積分,  $I_{\alpha\beta}^{(1)}$ ,  $I_{\alpha\beta}^{(2)}$  は結合せざる核の間の交換積分をあらはす。

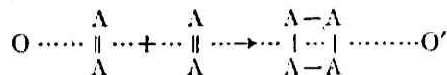
眞のエネルギー面は連続的なものであつて、そのエネルギーは始原及び終結状態の間の共鳴エネルギーを考慮に入れて、上の2つの面より得る事が出来る。かゝる共鳴エネルギー  $E_{12} = \int \phi_1 H \phi_2 d\tau$  は、2つの面  $E_1$  及び  $E_2$  の交截面の近傍、即ち  $E_1 \sim E_2$  なる範圍に於てのみ著しくなる。

連続的な低エネルギー面は次の secular equation の最も低い根によつて與へられる。

$$\begin{vmatrix} \int \phi_1^* H \phi_1 d\tau - E \int \phi_1^* \phi_1 d\tau & \int \phi_1^* H \phi_2 d\tau - E \int \phi_1^* \phi_2 d\tau \\ \int \phi_2^* H \phi_1 d\tau - E \int \phi_2^* \phi_1 d\tau & \int \phi_2^* H \phi_2 d\tau - E \int \phi_2^* \phi_2 d\tau \end{vmatrix} = 0$$

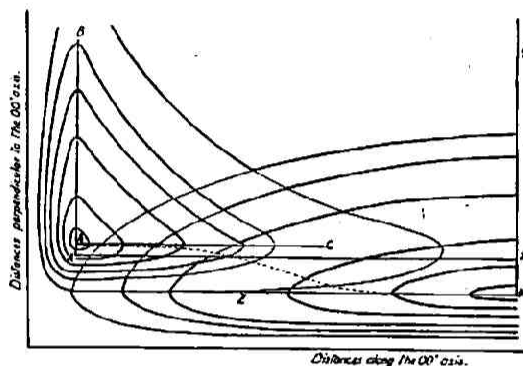
以下の取扱に於ては、先づ2つの不連続な面の交截面をとり、その最低點をとつて活性化エネルギーを取扱ひ、次いで2つの状態の共鳴エネルギーを附加的な要素として論ずる事にする。

次の如き假想的な反応を考へよう。



此の系が  $\text{OO}'$  軸のまわりに対称を保持する如き反応の徑路を考へ、そのエネルギー關係を考へる。かゝる場合には、原子の配置は  $\text{OO}'$  軸に沿ふものと之に直角なるものと2つの項によつて定義される。此の様な反應に對して得られるポテンシャルエネルギー面の型は第4圖に示される如きものである。

$\text{A}_2$  なる分子が無窮遠にある場合、即ち線  $\text{XY}$  を通つた断面は、2箇の  $\text{A}=\text{A}$  結合を  $\text{OO}'$  軸に直角に延ばすエネルギーを與へる。面  $\text{I}$  即ち始原状態の結合の状態に相當する面上の線  $\text{NZ}$  を通る断面は、 $\text{OO}'$  軸に沿つた2箇の  $\text{A}_2$  分子の間の作用のエネルギーを與へる。此の作用エネルギーは主として反撥エネルギーではあるが、可成大なる距離では之等2分子間には van der Waals の力より生ずる引力のポテン



第 4 圖

シヤルが存在すると思はれる。終結状態に於て  $\text{AB}$  なる線を通る断面は、 $\text{A}_2$  分子を  $\text{OO}'$  軸に直角に延長するエネルギーを與へ、線  $\text{AC}$  を通る断面は  $\text{OO}'$  軸に沿ふ、 $\text{A}_2$  分子の延長エネルギーを與へる。

第4圖に於ける點線は系に對する反應の徑路を示すもので、之に含まれる全エネルギーは、表面を通る不連続な断面を取る事によつて、分けて考へる事が出来る。此の  $\text{XX'TA'A}$  なる断面に沿ふエネルギーの變化は第5圖に示す如きもので次の各項より成つて居る。

$\text{X}$ より $\text{X}'$   $\text{OO}'$  軸に直角に2箇の  $\text{A}=\text{A}$  結合を延長するエネルギー

$\text{X}'$ より $\text{T}$   $\text{OO}'$  軸に沿ひ2箇の  $\text{A}_2$  分子の間の作用のエネルギー、之は主として反撥のエネルギーである。

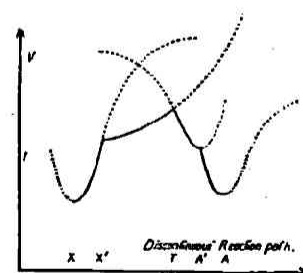
$\text{T}$ より $\text{A}'$   $\text{OO}'$  軸に沿ひ  $\begin{array}{c} \text{A}-\text{A} \\ | \cdots | \\ \text{A}-\text{A} \end{array}$  なる構造の壓縮エネルギー

$\text{A}'$ より $\text{A}$   $\text{OO}'$  軸に垂直に  $\begin{array}{c} \text{A}-\text{A} \\ | \cdots | \\ \text{A}-\text{A} \end{array}$  構造の延長のエネルギー

$\text{T}$ なる點に於て始原及び終結状態の結合の状態は、同一の配置及び同一のエネルギーを有し、此の點に於て電子の移行が起つて此の反應系は始原状態より終結状態に變化するのである。

今かゝる點に於ける共鳴エネルギーを無視すると、次の如き要素が反應の活性化エネルギーに寄與すると思はれる。即ち活性化エネルギーは次のものにより減少される。

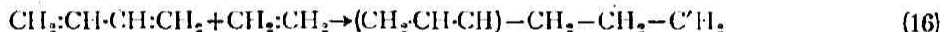
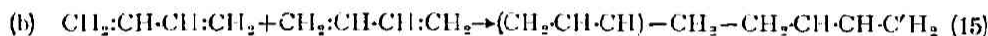
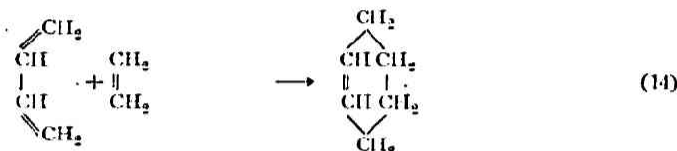
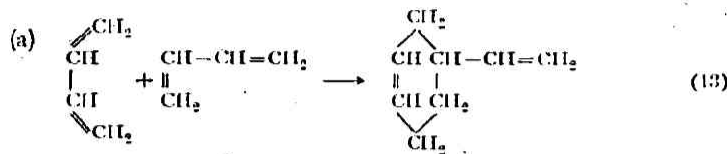
- 始原状態に於ける  $\text{A}=\text{A}$  結合の變形のエネルギー
- 始原状態の2箇の接近する  $\text{A}_2$  分子間の反撥エネルギー
- 終結状態の結合の變形によるエネルギー



第 5 圖

(d) 反応熱即ち終結分子に於ける強い結合の生成

上の考察は全く一般的のものであつて、すべての場合の二重重合反応に適用される筈であるが、此處では主として共軛分子を含む二重重合反応を取扱はう。重合反応には2つの型がある。即ち次の如く環を作る重合(a型)と直鎖状の重合(b型)とである。



以下此の a 型と b 型の反応について各要素が如何に影響を與へるかを比較して見る。

(1) 接近する分子の反撥エネルギー  $\begin{array}{c} 1 \\ \diagup \quad \diagdown \\ 2 \quad 3 \\ | \quad | \\ 4 \quad 5 \end{array}$  なる如き C 核を含む會合反応即ち a 型の場合、反撥エネルギーは次式で與へられる。

$$E = Q_{1,5} + Q_{4,5} - \frac{1}{2}I_{1,5} - \frac{1}{2}I_{4,5}$$

此處では隣接せざる C 核の間の作用を無視した。而して  $(Q_{1,5} + I_{1,5})$ 、及び  $(Q_{4,5} + I_{4,5})$  は夫々 1 及び 6、4 及び 5 なる C 核の間の結合エネルギーである。b 型の場合には同様に反撥エネルギーは

$$E = Q_{4,5} - \frac{1}{2}I_{4,5}$$

$Q$  は任意の核間距離に於て全結合エネルギーの 10~15% の程度であるから、打勝つべき反撥エネルギーは a 型よりも b 型の方が遙かに小さい。

(2) 反応熱の影響 共軛分子を含む反応の反応熱は可動なる  $\pi$  電子及び C 核の組立のエネルギー變化によつて決定される。〔Ⅱ〕に於て詳細に述べた如く、 $\pi$  電子は全 C 核によつて生じたポテンシャル場の中を動いて居て、その結果普通の構造式より考へられるよりも安定なるエネルギー状態にある。此の様な  $\pi$  電子の舉動より生ずる分子の構造及びエネルギーの變化は、その活性化エネルギーに寄與すべき要素に影響する。即ち  $\pi$  電子の数が變化する事により、共鳴の可能性が消失したり現はれたりする。例へば(14)の反応に於てブタジエンの  $\pi$  電子はその運動性を失ひ、1,6 及び 4, 5 なる C 核の間の  $\sigma$  結合及び 2, 3 なる核の間の二重結合として局限されてしまふ。その結果反応熱は次の各項で與へられる。

ブタジエン分子の共鳴エネルギーの消失	= -5.4 kcal
2箇の C=C 結合を破り 2箇の C-C 結合を作るエネルギー	= -111.4 kcal
2箇の C-C 結合を作るエネルギー	= +145.2 kcal
反應に含まれたる全エネルギー	= +28.4 kcal

同様に(13)なる反応では、2箇のブタジエン分子は何れもその共鳴エネルギーを失ふから、その反応熱は+23.0 kcal となる。

一方 b 型の反応に於ては共軛なる構造は失はれ、従つて  $\pi$  電子による餘分の分子エネルギーは消失するが、他方 diradical を作るため、新なるエネルギーを得る。diradical は〔1〕に述べた如き、3箇の C 核により惹起された周期的場の中を、3箇の電子が動いて居る如きアリル基と同一の型の構造を有して居る。(15)の反応に對して計算した結果反応熱は-18.8 kcal、(13)に對しては-8.8 kcal なる値を得た。

結局反撥エネルギーは b 型の反応が都合がよく diradical が形成されるが、反応熱より考えると、環化合物の生成に都合がよい。然し乍ら反応熱が少くて diradical を作り難い様な反応に於ても、大なる共鳴エネルギーを有する基が出来る場合には、b 型の反応も大いに起り易くなる。

(3) 構造の變形 反應に含まれる各分子は反應の途中に於て分子構造の變形を必要とする。例へば(14)なる反應の始原状態に於て C 核の間の距離は  $r_{12}=r_{34}=r_{56}=1.33$  Å,  $r_{23}=1.44$  Å であるに對して終結状態では  $r_{12}=r_{34}=r_{56}=1.54$  Å,  $r_{23}=1.32$  Å となる。

反應の進行には2つの極端な徑路が考へられる。即ち先づ始原状態に於ける C=C 結合を伸長し、かゝる分子が互に接近して終結分子を作る如き徑路と、先に始原分子が接近して結合し、次に終結状態の C-C 結合の距離を壓縮する如きものである。C-C 結合と C=C 結合の Morse 函数より考へると、C-C 結合を壓縮するエネルギーは C=C 結合を延長するエネルギーよりも少なくてよい。尚始原状態の分子構造の伸長は  $\pi$  電子によるエネルギーをも餘分に消費する。故に2つの面の交截線の最低位置に到る反應徑路は始原状態に於ける時と大體同じ距離で二重結合が開いて單結合が出来、壓縮された形で會合分子が形成される様な徑路を辿るものである。第13表は此の點のエネルギーを示す。表中1つの反應に對して上述の極端なる2

第13表 交々點に於けるエネルギー

反 應	結合伸長のエネルギー		反 撥 エ ネ ル ギ ー	交 点 の エ ネ ル ギ ー	反 應 熱
	始 原	終 結			
Ring Formation					
$2\text{CH}_2=\text{CH}_2$	39.2 0	0 29.5	20.3 38.8	59.5 38.8	+33.8
$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2+\text{CH}_2=\text{CH}_2$	58.8 0	0 44.3	9.2 43.4	68.0 43.4	+28.4
$2\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$	78.5 0	0 59.0	4.6 48.4	83.1 48.4	+23.0
Biradical Formation					
$2\text{CH}_2=\text{CH}_2$	39.2 0	0 29.5	16.8 57.9	56.0 57.9	-28.8
$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2+\text{CH}_2=\text{CH}_2$	39.2 0	0 29.5	14.7 48.4	53.9 48.4	-18.8
$2\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$	39.2 0	0 29.5	12.0 38.3	51.2 38.3	-8.8
$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2'+\text{CH}_2=\text{CH}_2$	39.2 0	0 29.5	9.2 29.5	48.4 29.5	+1.5
$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2'+\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$	39.2 0	0 29.5	5.5 24.2	44.7 24.2	+11.5

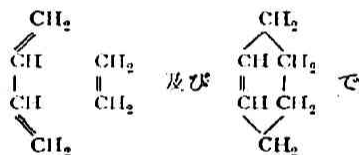
つの経路を辿る場合のエネルギーが示されて居る。之より始原状態に於ける分子の伸長には、終結状態の伸長の場合より以上の活性化エネルギーを要する事がわかる。従つて一般に反応は始原状態の伸長が最小なる如き経路に沿つて起る。

此の表は遷移状態に於ける共鳴エネルギーを無視して得た値であるが、大體40~50 kcalであつて、dieneの二重合反応に對して實驗的に得られた値よりも遙に大である。然し乍ら共軛分子は含まないが、此の反応と同一の反撥力を及ぼす様な炭化水素核を有する二重合反應の活性化エネルギーに對する値と一致する。第14表は Krauze, Nemtsov & Soskina<sup>20)</sup>によつて研究された二分子重合反應の活性化エネルギーの結果である。

第14表 二分子重合反應の活性化エネルギー

反 應	$k \times 10^3$ at 370°	活性化エネルギー kcal
$2\text{CH}_2=\text{CH}_2$	6.2	38.4
$2\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$	2.0	38.0
$2\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$	1.1	38.0
$2\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}=\text{CH}_2$	2.5	43.0

(4) 遷移状態に於ける共鳴エネルギー 今迄は略々同じエネルギー及び同じ配置を有する2つの結合の状態の間の共鳴エネルギーを除外して論じて來た<sup>21)</sup>。例へばブタジエンとエチレンとの間の反應の場合遷移状態に於ける2つの結合の状態は



ある。〔II〕に述べた如き函数を用ひると始原状態は  $\varphi_{K_1}$  及び  $\varphi_{D_1}$  なる項で定義され終結状態は  $\varphi_{K_2}$  によつて與へられるが、遷移状態は5箇のすべての函数  $\varphi_{K_1}, \varphi_{K_2}, \varphi_{D_1}, \varphi_{D_2}, \varphi_{D_3}$  によつて定義される。又一方之は可動電子の概念によつても表はす事が出来る。ブタジエン構造の中の4箇の  $\pi$  電子は、4箇の C 核の周期的場の中を動き、エチレンの2箇の  $\pi$  電子は、6なる核の場の中を動く、 $\pi$  電子のエネルギー準位は次の行列式の根として與へられる。

$$|\int \psi_i^* H \psi_j d\tau - E \int \psi_i^* \psi_j d\tau| = 0$$

若し始原状態に於て  $r_{12}, r_{23}, r_{34}, r_{56}$  が等しいと假定し、相隣らざる核間の  $\int \psi_i^* H \psi_j d\tau$  なる積分を無視する事が出来ると假定すると、始原状態に於ける可動電子のエネルギー準位を與へる行列式は次の如くなる。

$$\begin{vmatrix} W & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & W & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & W & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & W & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & W & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & W \end{vmatrix} = 0$$

$$W = Q - E = \int \psi_i^* H \psi_i d\tau - E \int \psi_i^* \psi_i d\tau,$$

$$\beta = \int \psi_i^* H \psi_{i+1} d\tau, \int \psi_i^* \psi_j d\tau = 0 \text{ when } i \neq j$$

然るに一方遷移状態に於ては、6箇のすべての可動電子に對して1~6なる核に運動が許され、従つて行列式は次の如くなる。

$$\begin{vmatrix}
 W & \beta & 0 & 0 & 0 & \delta \\
 \beta & W & \beta & 0 & 0 & 0 \\
 0 & \beta & W & \beta & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \beta & W & \delta & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \delta & W & \beta \\
 \delta & 0 & 0 & 0 & \beta & W
 \end{vmatrix} = 0 \quad \delta = \int \phi_1 H \phi_6 d\tau = \int \phi_5 H \phi_6 d\tau \equiv (\sigma \text{ 結合に} \\
 \text{よつて結合せる核の間の交換積分})$$

遷移状態に於ては可動電子の行動はベンゼン構造に於ける場合に似て来る。同様な計算を b 型の反応に對しても施し得る。此の場合可動電子の舉動は hexatriene に似たものとなり、そのエネルギー準位は次の行列式によつて得られる。

$$\begin{vmatrix}
 W & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \beta & W & \beta & 0 & 0 & 0 \\
 0 & \beta & W & \beta & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \beta & W & \delta & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \delta & W & \beta \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & W
 \end{vmatrix} = 0$$

之より定性的な次の事が言ひ得る。可動電子のエネルギー準位は環状構造に於ては、之と同数の核を有する鎖状化合物に於けるよりも低位にあり、C 核の数が大となる程低くなる。従つて今の場合、共鳴の影響による活性化エネルギーの低下は、鎖状結合よりも環の形成反応に於て大となり、遷移状態に於ける共鳴エネルギーは反応分子の共轭性が増す程大になる。

第15表 遷移状態の共鳴エネルギー

反 應*	$r_{C-C}$ (交叉點)	$\delta$	$\delta/\beta$	$E_R$ kcal	$E_A$ kcal	$E_C$ kcal
$CH_2:CH:CH:CH_2+CH_2:CH_2$	1.85	27.6	0.87	27.5	43.4	17
$2CH_2:CH:CH:CH_2$	1.72	31.4	1	23.5	48.4	25
$CH_2:CH:CH_2+CH_2:CH_2$	1.54	32.3	1	20.1	29.5	9.4
$CH_2CH:CH_2+CH_2CH:CH:CH_2$	1.72	31.4	1	21.7	24.2	2.5

$E_R$  交叉點に於ける共鳴エネルギー

$E_A$  交叉點に於ける活性化エネルギー

$E_C$  遷移状態の補正せる活性化エネルギー

\* 上の2反應は環生成反應、下の2反應は基生成反應である。

第15表は各種反應に於ける遷移状態の共鳴エネルギーを示す。

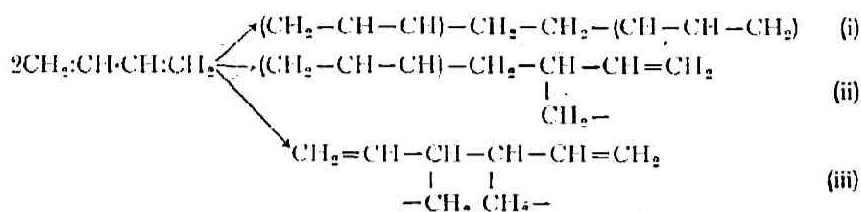
前述の如く diene の重合反應の活性化エネルギーは、共轭分子は含まないが C 核の間の反撥力及び反應熱は同一である様な反應に於けるよりも遙かに小さい。之は第13表と第16表との比較より明かである。此の様な活性化エネルギーの低下は遷移状態に於て  $\pi$  電子の運動性が増すために惹起されるのであらうと考へられる。

鎖状化合物を形成する反應では、生成された自由基中の  $\pi$  電子が非常に分子エネルギーに寄與し、基の形を安定ならしめようとするものであるから、反應の進行を助けるのである。例へば下の如く反應の第一過程の結果として數種の型の自由基が出来る様な反應に於て

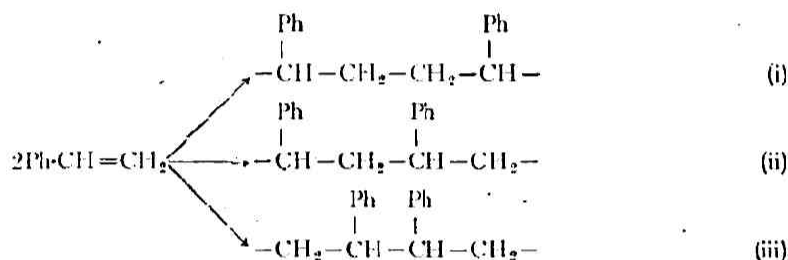
第16表 共轭分子重合反應の活性化エネルギー<sup>(2)</sup>

反 應	活性化エネルギー
2 butadiene	25.3
2 isoprene	28.9
2 dimethyl butadiene	26.0
2 pentadiene	25.3
2 cyclopentadiene	16.7



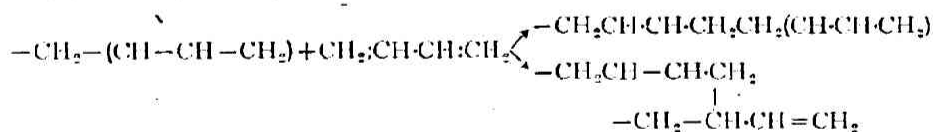


その最も可能なる過程は、(1)可動電子に対して最低のエネルギーを有する如き自由基を作り、(2)遷移状態に於ても可動電子に対して最低のエネルギーを有する如き構造をとらんとする傾向等の諸要素によつて決定される。従つて此の場合 (i) が最も可能なる生成物である事が期待され、同様に styrene に対しても



(i) が最も可能なる生成物である様に思はれる。

重合反応に於て一次過程について 起る過程は遙に容易に起る。即ち自由基が人工的に生成されない様な反応に於ては、一次過程は最も遅いものである。自由基を含む二次過程では、5~10 kcal の程度の小さい活性化エネルギーを以て起る様に思はれるが、此の場合にもやはり連鎖の傳播は一次過程と同様な主義によつて決定される。斯くの如くブタジエン反応に於ける連鎖傳播に於て最も可能なものは、両端の結合がアリル基の型のものである。



以上の考察は Walker<sup>20)</sup> が有機酸に對する Na 原子の作用によつて生じた自由基の再結合反応に於て得た實驗結果ともよく一致するものである。

## [VII] 結 語

以上簡単に有機不飽和化合物の結合エネルギーの量子力學的取扱の2方法を述べたのである。而して斯る方法によつて古典的方法では説明されなかつた有機化合物の構造、共鳴エネルギー、原子間隔等の問題に對して有力なる探究手段となる事を見た。かかる手段を化學反應に應用する事は分子構造論に於ける程簡單ではないが、Evans<sup>21)</sup>、Eyring<sup>22)</sup> 等による活性化熱の研究、Pauling<sup>23)</sup>、Hückel<sup>24)</sup> 等による化合物の性質に關する應用がある。即ち Pauling は共鳴の概念を以て自由基の安定性<sup>25)</sup>、芳香族分子の置換反應<sup>26)</sup>、有機化合物の色彩<sup>27)</sup>、酸性と鹽基性及び窒化物、硝酸鹽等の爆發性の問題を取扱い、Hückel は分子軌道法によつて、自由基の安定性<sup>28)</sup>、加水分解、附加反應、置換反應等を論じて居る。

一方有機化學者の立場より反應機構を論ずるものに電子説がある。その基本概念には共鳴

と密接な関係があつて、Robinson, Ingold<sup>34)</sup>, Sidgwick<sup>35)</sup>等の理論が提出されて居るが、その基礎とする處は分子内の價電子の位置及び運動を考察するにある。然るに理論的に云つても電子の位置を明確に決定する事は不可能なのであるから、かかる理論もその根拠が既に薄弱であると言はねばならぬ。然るに尙此の説の盛に行はれるのは複雑なる有機化学に於て一時的な理論として役立つからであらう。

結局複雑なる有機分子構造の嚴密なる量子力學的取扱に關しては未だ多くの困難があるのであつて、況して之等を含む化學反應の問題に對しては僅かにその第一歩を踏み出したに過ぎない。今後理論の基礎となるべき多くの實驗的測定と相伴つて理論が發展する時こそ更に新しい理論體系が生れ出る事であらう。

## 文 獻

- 1) Lennard-Jones, J. E. & Coulson, C. A., *Trans. Farad. Soc.*, **35**, 811. (1939).
- 2) Evans, M. G., *Trans. Farad. Soc.*, **35**, 824 (1939).
- 3) Lloyd, E. H. & Penney, W. G., *Trans. Farad. Soc.*, **35**, 835 (1939).
- 4) Hückel, E., *Z. Physik.*, **70**, 204 (1931); **72**, 310 (1931); **76**, 628 (1932).
- 5) Lennard-Jones, J. E., *Proc. Roy. Soc. [A]*, **158**, 280 (1937).
- 6) Sutherland, G. B. B. M. & Dennison, D. M., *Proc. Roy. Soc. [A]*, **148**, 270 (1935).
- 7) Pauling, L. & Wheland, G. W., *J. Chem. Phys.*, **1**, 362 (1933).
- 8) Evans, M. G. & Warhurst, E., *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 614 (1938).
- 9) Hückel, E., *Z. Elektrochem.*, **43**, 752 (1937).
- 10) Coulson, C. A., *Proc. Roy. Soc. [A]*, **164**, (1938).
- 11) Pauling, L. & Sherman, J., *J. Chem. Phys.*, **1**, 606 (1933).
- 12) Lennard-Jones, J. E. & Turkevich, J., *Proc. Roy. Soc. [A]*, **153**, 297 (1937).
- 13) 水島三太郎編, 分子構造論の諸問題.
- 14) Sklar, A. I., *J. Chem. Phys.*, **5**, 669 (1937).
- 15) Coolidge, A. S., *Phys. Rev.*, **42**, 189 (1932).
- 16) Voge, H. H., *J. Chem. Phys.*, **4**, 581 (1936).
- 17) Wheland, G. W., *Proc. Roy. Soc. [A]*, **164**, 397 (1938).
- 18) Kistiakowsky, G. B., Romeyn jr., H., Ruhoff, J. R., Smith, H. A. & Vaughan, W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 65, 876 (1935); **58**, 137, 146 (1936).
- 19) Van Vleck, J. H. & Sherman, J., *Rev. Mod. Phys.*, **7**, 167 (1935).
- 20) Wheland, G. W., *J. Chem. Phys.*, **3**, 230 (1935).
- 21) Pauling, L., Brockway, L. O. & Beach, J. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2705 (1935).
- 22) Penney, W. G., *Proc. Roy. Soc. [A]*, **158**, 318 (1937).
- 23) Coulson, C. A., *Proc. Roy. Soc. [A]*, **169**, 433 (1939).
- 24) Penney, W. G. & Kynch, G. J., *Proc. Roy. Soc. [A]*, **164**, 403 (1938).
- 25) Robertson, J. M. & Woodward, L., *Proc. Roy. Soc. [A]*, **162**, 563 (1937); **164**, 421 (1938).
- 26) Evans, M. G. & Polanyi, M., *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 11 (1938).
- 27) Krauze, Nemtsov & Soskina, *Compt. Rend. U.R.S.S.*, **3**, 262 (1934).
- 28) Wasserman, A., *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 128 (1938).
- 29) Walker, H., M. Sc. Thesis, Manchester University.
- 30) Wheland, G. W., *J. Chem. Phys.*, **2**, 471 (1934); 志賀亮, 日本化学會誌, **57**, 369 (昭11).
- 31) Wheland, G. W. & Pauling, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2086 (1935).
- 32) Bury, C. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2115 (1935).
- 33) Hückel, E., *Z. Physik.*, **83**, 632 (1933).
- 34) Sidgwick, N. V., *The Organic Chemistry of Nitrogen*.
- 35) Ingold, C. K., *Chem. Rev.*, **15**, 225 (1934); *Proc. Roy. Soc. [A]*, **169**, 149 (1939).